

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

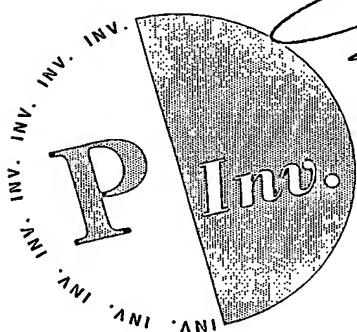
CERTIFICADO DE PEDIDO DE PATENTE DE INVENÇÃO

Certifica-se que os documentos em anexo estão conforme o original do pedido de patente de invenção n.º 103006.

O pedido foi apresentado no INPI no dia 7 de Agosto de 2003.

Instituto Nacional da Propriedade Industrial, 10 de Agosto de 2004

[Signature]
Pelo Presidente do Conselho de Administração
do Instituto Nacional da Propriedade Industrial



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

Campo das Cebolas - 1149-035 LISBOA - Portugal
Telef.: +351 21 881 81 00 - Linha Azul: 808 20 06 89
Fax: +351 21 886 00 66 - +351 21 887 53 08
E-mail: Inpi@mail.telepac.pt

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Patente de Invenção Nº 103006

Data do Pedido: 2003.08.07

Requerente(s):

CHIP – Centro de Higienização por Ionização de Produtos, S.A.

LANTEMIL , S.MARTINHO DE BOUGADO, 4785 TROFA PT

JUVENAL
RUA DA CORGA, 350 , MOZELOS, PT

Inventor(es):

LUÍS MANUEL DA COSTA CABRAL E GIL
R D MARIA DA CONCEIÇÃO BOTELHO LT B 28 5 ESQ, REBELVA, 2775-703 CARCAVELOS
CARLOS RODRIGUES PEREIRA
PCT DAS FLORES 10 9 DTO ALFRAGIDE, 2610-074 AMADORA

Epígrafe ou Título: PROCESSO PARA A ELIMINAÇÃO/REDUÇÃO DE COMPOSTOS COM GOSTO/ODOR A MOFO EM MATERIAIS PARA CONTACTO COM ALIMENTOS E BEBIDAS, E EM ALIMENTOS E BEBIDAS

Reivindicação de Prioridade (Convenção de Paris)

Nº Pedido	Data de Pedido	País de origem

RESUMO

"PROCESSO PARA A ELIMINAÇÃO/REDUÇÃO DE COMPOSTOS COM GOSTO/ODOR A MOFO EM MATERIAIS PARA CONTACTO COM ALIMENTOS E BEBIDAS, E EM ALIMENTOS E BEBIDAS"

A presente invenção refere-se a um método para a eliminação/redução de compostos com gosto/odor a mofo em materiais para contacto com alimentos, em alimentos ou bebidas em que é efectuada a redução/eliminação de TCA (2,4,6-tricloroanisole) nos materiais para contacto com produtos alimentares ou bebidas, e em produtos alimentares ou bebidas, e particularmente em rolhas de cortiça. A presente invenção refere-se também aos produtos tratados pelo método de acordo com a invenção.

O método da invenção baseia-se na irradiação com radiação gama dos referidos materiais/produtos com uma intensidade e uma duração que provoca a degradação molecular de TCA, eliminando ou reduzindo este composto a um nível abaixo do limite de detecção dos consumidores.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A ELIMINAÇÃO/REDUÇÃO DE COMPOSTOS COM GOSTO/ODOR A MOFO EM MATERIAIS PARA CONTACTO COM ALIMENTOS E BEBIDAS, E EM ALIMENTOS E BEBIDAS"

A presente invenção refere-se a um método para a redução/eliminação do principal composto responsável pelo gosto/odor a mofo de produtos alimentares e bebidas, com especial incidência em vinhos, por vezes designado como "gosto a rolha", em rolhas de cortiça, podendo também ser aplicado a pranchas de cortiça, a granulado de cortiça e a outros materiais em contacto com alimentos. Esta invenção aplica-se também a produtos alimentares e bebidas e materiais em contacto com estes, em que o referido "gosto/odor a mofo" está presente. A presente invenção refere-se também a todos os produtos e materiais tratados por este método.

O método baseia-se na degradação molecular da molécula do 2,4,6-tricloroanisole (2,4,6-TCA), daqui em diante sempre referido como TCA, principal responsável pelo designado "gosto ou aroma a rolha" dos vinhos (>80%) e "cheiro a mofo" de outros produtos, por irradiação com raios gama dos produtos (e.g. rolhas) com uma intensidade e uma duração suficientes para eliminar/reduzir este composto a níveis inferiores ao limite de detecção do consumidor.

Antecedentes da Invenção

No que se refere aos produtos alimentares é do conhecimento geral que por vezes os alimentos embalados surgem com "gosto/odor a mofo", muito presumivelmente devido por vezes também a compostos como o TCA. Nomeadamente para além

dos casos de carnes, frutas e água (Karlsson, S. et al., Water Sci. Tech., 31 99-103 (1995)), é frequente isso acontecer, por exemplo, também com frutos secos, ervas aromáticas e géneros alimentares similares. Refere-se neste contexto o estudo de Spadane et al. (J. Agric. Food Chem., 38, 226 (1990)) em que foi identificado o 2,4,6-TCA em grãos de café. Foi referenciada a irradiação comercial de produtos alimentares (www.sirr.unina.it/bollettino/Anno%204%20N.1/AG41.htm), por exemplo, ervas aromáticas e batatas, cebolas e alho (contra a formação de "grelo"), assim como em mostos de uva, carne de aves moída e alimentos para animais, para a sua esterilização, mas sem que esse tratamento esteja relacionado com a redução/eliminação dos gostos/odores negativos (www.aces.edu/dept/family/foodssafe/irrad.htm).

Como exemplo de processos actuais desenvolvidos para remover gostos/odores indesejados em bebidas, pode referir-se o método descrito no WO 01/88082 A1, em que é mencionado o uso de polímeros sintéticos, referindo-se especificamente a remoção de TCA de bebidas alcoólicas e sumos.

Actualmente não existem regulamentos da *Food and Drug Administration*, EUA, relativos ao teste de alimentos após irradiação gama ou por feixe de electrões.

Os gostos e aromas estranhos em vinhos, usualmente relacionados com as rolhas de cortiça, têm sido objecto de interesse e no estado da técnica são diversas as abordagens ensaiadas para resolução esse problema com grande impacto económico.

O objectivo dos processos de esterilização das rolhas de cortiça é a destruição de microrganismos (microflora) existentes nas rolhas. Como alguns dos microrganismos existentes podem dar origem a metabolitos que na presença de

cloro podem dar originar compostos clorados do tipo do TCA, a sua redução/eliminação pode contribuir para a diminuição dos "gostos/aromas a rolha", mas não é eficaz se o TCA já estiver formado.

É um facto que as rolhas, quer as de cortiça natural, quer mesmo as de aglomerado ou técnicas, podem ter uma contaminação microbiana significativa. Embora durante a sua produção existam alguns tratamentos que reduzem essa contaminação, na prática pode haver contaminação devido à existência de contaminantes microbianos no ambiente. Alguns dos métodos referidos não se têm demonstrado totalmente eficazes, muitas das vezes por culpa dos utilizadores, pois as rolhas deveriam ser utilizadas logo depois de desembaladas e em ambientes não contaminados.

Existem inúmeras referências sobre a intensidade dos gostos e aromas nos vinhos correntes, nomeadamente o designado "gosto a rolha", umas mais exageradas, outras menos, variando de 1% a 8%. Por exemplo, numa prova do Wine Challenge de 1996 (www.winespectator.com), em que foram testadas 6.000 garrafas, 6,3% apresentavam problemas. Um veterano provador de vinhos refere que estes valores eram de 8% há alguns anos, mas actualmente situam-se nos 2-4%, embora haja referências muito recentes que indiquem valores de apenas 0,3%. Estimou-se há alguns anos que os custos relativos a 2% de produtos desperdiçados corresponderiam a cerca de 560 milhões Euros/ano na Europa. A nível mundial chegou-se a falar em alguns biliões de USD. Trata-se pois de um problema economicamente importante, associado à melhoria da qualidade dos vinhos produzidos, mais refinados e menos "mascaradores" de contaminantes, e ao maior conhecimento e exigência dos consumidores.

Embora os produtores de cortiça utilizem vários procedimentos de esterilização das rolhas durante o

processamento e a embalagem, podem existir pontos secundários de contaminação; as rolhas esterilizadas podem ser misturadas com rolhas contaminadas ou mesmo os pavimentos ou paletes de madeira no transporte ou o ambiente envolvente podem estar contaminados. Quando os microrganismos encontram condições propícias de temperatura e humidade começam a desenvolver-se e os subprodutos do seu desenvolvimento podem formar derivados de TCA, o principal agente responsável pelos gostos e/ou aromas anómalos.

O TCA é referenciado como estando implicado na grande maioria dos casos de vinho com gostos ou aromas anómalos, sendo por isso considerado como o principal responsável por este tipo de problemas (H. Tanner et al., *Ztschr. Obst. Weinbu*, 117, 97 (1981); L. Gil, *A rolha de cortiça e a sua relação com o vinho*, Ed. APAFNA, Portalegre (2002)). Para evitar o problema do TCA estão actualmente em desenvolvimento, ou já se encontram em aplicação nas unidades industriais rolheiras, vários processos tecnológicos, como por exemplo:

- a) remoção do TCA por remoção de voláteis e filtração;
- b) tratamento com ozono;
- c) extracção hidrodinâmica de discos e rolhas (submergindo e submetendo a várias pressões \Rightarrow expansão - contracção \Rightarrow lavagem/"bochechamento");
- d) aplicação de camada protectora/barreira;
- e) lavagem a alta pressão para minimização dos polifenóis;
- f) lavagem por ultra-sons;

- g) vapor de água e/ou calor (160°C);
- h) tratamento em autoclave durante 18-20 minutos, 130°C, 180 kPa.
- i) extracção com CO₂ supercrítico.

No entanto estes métodos e os descritos anteriormente para a esterilização são preventivos, podendo vir a surgir contaminação posterior dos produtos.

Já em 1982, Tanner, Buzer e Zanier (*J. Agric. Food Chem.*, **30**, 359 (1982)) identificaram o TCA como principal constituinte do odor a mofo, sendo detectável em concentrações até 10 ppt. Rigaud *et al.* (*Sci. Aliments*, **4**, 81 (1984)) identificou cerca de 50 compostos voláteis da cortiça, alguns possivelmente relacionados com os problemas dos odores. Peña-Neira *et al.* (A. Peña-Neira, B. Fernández de Simón, M. C. García-Vallejo, T. Hernández, E. Cadahía e J. A. Suarez, *EUR Food Res Technol*, **211**, 257-261 (2000)) constataram que para baixos níveis de TCA, a presença de guaiacol e de pentaclorofenóis tem igualmente alguma influência na contaminação da cortiça.

Sendo o principal responsável pelos gostos e sabores do vinho, o TCA não é tóxico nem perigoso para o ser humano nas concentrações em que normalmente se encontra no vinho (ppm) mas deprecia o produto a consumir.

O limite de detecção do TCA é de 1 ng/L, valor extremamente baixo, sendo um dos compostos aromáticos mais poderosos da natureza, considerando-se normalmente como indetectável um teor inferior a 5 ppt. Em vinhos brancos e espumantes, este composto pode ser detectado a níveis de 2 ppt, o que corresponde a uma colher de sopa em cerca de 2000 piscinas olímpicas.

Zehnder et al. (H. J. Zehnder, H. R. Buser, H. Tanner, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **80**, 204-207 (1984)) publicaram um estudo sobre a irradiação de rolhas de cortiça com o objectivo de prevenir a conversão de 2,4,6-triclorofenol em 2,4,6-tricloroanisole através dos microrganismos por biometilação (esterilização). Uma das grandes desvantagens desta técnica é a não remoção do TCA que se encontra na estrutura interna da cortiça e a técnica se centrar na diminuição da contaminação microbiana. Ao diminuir a contaminação microbiológica diminui-se a probabilidade da formação de TCA, sendo este um método indirecto para a sua redução.

Botelho et al. (M. L. Botelho, E. Almeida-Vara, R. Tenreiro e M. E. Andrade, *Radiation Physics and Chemistry*, **31**, 775-781 (1988)) efectuou um estudo preliminar sobre a utilização de radiação gama na esterilização das rolhas de cortiça. O estudo incidiu sobre a determinação da resistência à radiação gama dos vários microrganismos presentes na rolha bem como o nível de esterilização que poderia ser alcançado com esta técnica. Os bolores foram a contaminação mais importante encontrada nas amostras estudadas. Com doses de 15 kGy o nível de esterilização que é possível assegurar é equivalente à probabilidade de se encontrar uma rolha não esterilizada em dez mil. O processo consiste na utilização de um isótopo radioactivo (Cobalto 60) instalado num sistema de geometria adequada (irradiador) e isolado do exterior. Os produtos a tratar são colocados em contentores que seguem um percurso nas proximidades do irradiador ou fonte, recebendo a dose necessária ao efeito desejado. Estes autores mostraram que a esterilização através da exposição à radiação gama é uma técnica eficiente e simples no processo de esterilização. Não foram feitos estudos mais aprofundados nem é feita qualquer referência ao comportamento do TCA nem à qualidade da rolha de cortiça após o tratamento.

Foi também estudado um método para a esterilização de rolhas por exposição a um antibiótico (natamicina ou antimicina) contido numa emulsão, com aplicação em tambor rotativo (DE 3035646, 20 de Setembro de 1980). As rolhas assim tratadas eram colocadas em sacos durante 6 meses. Foram depois testadas em garrafas durante 2 anos com resultados positivos. Este é um método aparentemente eficaz para resolver o problema microbiano não apresentando nenhuma solução para remoção do TCA que se encontra no interior da estrutura da rolha.

Outro processo referenciado preconiza a utilização de água ozonizada ou a utilização de uma emulsão de silicone ozonizada (1 mg O₃/L, T<30°C), sem o inconveniente da destruição da superfície das rolhas (PT 86782, de 18 de Fevereiro de 1988). As desvantagens são as mesmas que as já referidas atrás.

No método de desodorização por aquecimento da cortiça, conhecido pelos peritos na matéria, a cortiça é aquecida a 80°C durante 6 a 8 horas após o que as substâncias que provocam os odores são parcial ou totalmente evaporadas. No entanto, o problema é que o TCA está especificamente adsorvido pelos compostos macromoleculares que constituem a cortiça como a celulose, a lenhina e a suberina, sendo dificilmente dessorvido a seco, por evaporação. Outro dos problemas está relacionado com o facto de a cortiça ser um bom isolante térmico o que implica um tratamento a uma temperatura muito elevada para se atingir no interior a temperatura desejada. O elevado aquecimento exterior da cortiça provoca deterioração das características desta e a sua retracção superficial, concentrando no interior os compostos existentes.

No método de desodorização por ácido cítrico, como é do conhecimento dos peritos na matéria, a cortiça é introduzida numa solução de ácido cítrico a 3% em vol. durante 3 a 5 min.

Este efeito de desodorização perdura por um curto espaço de tempo já que, devido à fraca adsorção de líquido pela cortiça, a solução de ácido cítrico só atinge uma pequena camada próxima da superfície. Após o tratamento, o 2,4,6-TCA presente na camada mais interna da cortiça poderá migrar para o exterior provocando o mesmo odor.

A PT 89361 descreve um processo para o branqueamento e esterilização de artigos de cortiça por tratamento com uma solução alcalina de peróxido de hidrogénio (10-300 g de peróxido de hidrogénio por litro de solução) até se atingir uma taxa de impregnação de 0,05 g de H₂O₂/100 g de cortiça. A cortiça tratada é seca sujeitando-a a uma fonte de radiação ultravioleta durante no mínimo 2 horas a comprimentos de onda que variam na gama de 200-350 nm. Os problemas deste método são idênticos aos do método que utiliza uma solução de ácido cítrico.

No método de desodorização por contacto com vapores de etanol (WO 03/041927 A1), a cortiça é introduzida numa atmosfera de etanol, com uma temperatura próxima da ambiente, durante algumas horas. Mais uma vez se verificam os mesmos inconvenientes encontrados no caso do método que utiliza o ácido cítrico.

A extração com n-pentano em Soxhlet é outro dos métodos referenciados para a remoção do TCA presente na cortiça. Este método é bastante eficiente removendo todo o TCA presente na superfície externa e interna da rolha. É um método usado na análise laboratorial aquando da determinação dos teores de TCA. No entanto como técnica industrial é extremamente cara e acarreta alguns riscos tanto a nível de manuseamento de alcanos como de possíveis contaminações da cortiça (E. Juanola *et al.*, *J. Chromatogr.*, **953**, 207-214 (2002)).

No método de desodorização com água quente, a cortiça na forma de granulado é lavada com água a uma temperatura de 60°C. Este procedimento tem de ser repetido duas vezes mas, devido à afinidade do TCA, este migra para o interior da cortiça onde a água não consegue lavar restringindo o tratamento somente à superfície, para além de não ser industrialmente rentável.

A PT 86782 de 18 de Fevereiro de 1988 descreve a utilização de água ozonizada ou de uma emulsão de silicone ozonizada como tratamento para desodorização/esterilização da cortiça. Este tratamento é feito a temperaturas inferiores a 30°C e a concentração do ozono não deverá ser inferior a 1 mg/L de água ou emulsão. Os inconvenientes já apontados para o caso de métodos que se baseiam na difusão de soluções dentro da estrutura da cortiça colocam-se também neste caso.

A Patente US 5.174.956 (1992) escreve a utilização de vapor de água para retirar os compostos responsáveis pelos gostos e cheiros, nomeadamente o TCA. A aplicação do vapor às pranchas de cortiça é realizada dentro um recipiente com pressão (igual ou superior a 1 atm) e temperatura (igual ou superior a 100°C) controladas. Tem as desvantagens de métodos semelhantes referidos anteriormente.

Uma empresa corticeira (RELVAS, Portugal) e outra empresa ligada à produção de equipamento para o fabrico de vinho (VINIPAL, Portugal), conceberam e executaram um protótipo para uma instalação de tratamento de rolhas de cortiça - autoclave rotativo - para eliminar o cheiro a mofo do vinho, tentando eliminar o TCA das rolhas. O tratamento inclui a imersão das rolhas em etanol e numa solução sulfurosa (esterilizante) seguindo-se uma secagem final.

O Processo DELFIN (Direct Environmental Load Focused Inactivation) tem por objectivo eliminar o "gosto a rolha",

estando já a ser usado numa empresa do sector (JFS, Portugal). Enquanto que os sistemas tradicionais apenas aquecem a superfície das rolhas, este método, ao basear-se no princípio das microondas, faz com que as ondas electromagnéticas penetrem na cortiça, aquecendo-a, assim como aos microrganismos aí presentes, através do aquecimento da água existente em ambos, facto que resulta na morte destes últimos e na evaporação das contaminações químicas e dos odores estranhos. Este processo é aplicado quer às rolhas em raça, quer às rolhas após lavação. O sistema compreende um cilindro de grandes dimensões com tapetes de movimentação das rolhas e sistemas de extracção dos voláteis, tendo vários magnetrões ao longo do corpo (800 W), com um tempo de residência de cerca de 20 minutos, atingindo-se uma temperatura de cerca de 38°C.

Outro processo industrial utilizado na redução/eliminação do TCA é o processo INOS II, actualmente utilizado pela empresa Amorim & Irmãos (Ponte de Sor, Portugal) designado processo de extracção hidrodinâmica. Este tratamento é aplicado por uma empresa a discos de cortiça e consiste no contacto de água quente com os discos de cortiça em autoclave aplicando diferentes pressões (absorção/dessorção) e aplicando vácuo para remover a água do interior da cortiça.

A utilização de enzimas para inactivar fenóis é uma solução para redução/eliminação dos odores e gostos anómalos que está a ser comercializada pela empresa NOVOZYMES (www.novozymes.com). A SuberaseT é uma fenol-oxidase que polimeriza fenóis os quais deixam assim de ter impacto do ponto de vista organoléptico.

Taylor *et al.* (M. K. Taylor, T. M. Young, C. E. Butzke, S. E. Ebeler, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 2208-2211 (2000)) ensaiaram a extracção supercrítica de rolhas de cortiça utilizando dióxido de carbono e concluíram estar perante um processo rápido e quantitativo de extracção do TCA de matrizes

sólidas complexas como é o caso da cortiça. Contudo, trata-se de um método dispendioso e que requer elevado investimento de capital.

Pereira et al. (C. S. Pereira, A. Pires, M. J. Valle, L. Vilas Boas, J. J. F. Marques, M. V. San Romao, J. *Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **24**, 256-261 (2000)) avaliaram o papel do fungo *Chrysonilia sitophila* sobre a qualidade da cortiça e concluíram que a presença deste fungo na cortiça inibe o desenvolvimento de odores, não produzindo compostos responsáveis pelo sabor a mofo mesmo na presença de clorofenóis.

Amorim & Irmãos S.G.P.S., S.A. (www.corkmasters.com/industry/images/advancesinthechemicaldestr.pdf) descreve um processo de destruição do TCA, designado "Processo Avançado de Oxidação" que se baseia na produção *in situ* de radicais hidroxilo altamente reactivos a partir de peróxido de hidrogénio na presença de radiação ultravioleta. Afirma-se que ocorre destruição de pelo menos parte do TCA presente na cortiça. A presença no meio reaccional de determinados constituintes da cortiça inibe a reacção dos radicais livres com o TCA.

O WO 01/41989 A2 descreve um processo físico-químico para remoção do odor a mofo e de odores anómalos de um modo geral que utiliza uma suspensão aquosa de carvão activado obtida a partir do coco. Afirma-se que a lavagem da cortiça com esta suspensão elimina os odores a mofo bem como outros odores anómalos.

O WO 01/88082 A2 descreve um processo de remoção de odores de bebidas e alimentos através do contacto destes alimentos com uma película de um polímero sintético alifático como é o caso do polietileno de muito baixo peso molecular, até concentrações não detectáveis inferiores a 5 ppt.

A US 5.353.417 relaciona-se com a remoção de TCA em rolhas contaminadas, por tratamento com vapor de água. A US 5.484.620 descreve um processo que utiliza polivinilpirrolidona e/ou polietileno para filtrar bebidas e remover polifenóis.

Estes últimos três processos ou são de difícil aplicação, ou são caros e não evitam o problema da contaminação posterior das rolhas e/ou produtos tratados.

Têm sido feitos alguns estudos sobre o comportamento do TCA e da cortiça sob a influência de radiação - no caso um feixe de electrões. Careri et al. (M. Careri, V. Mazzoleni, M. Musci, R. Molteni, *Chromatographia*, **53**, 553-557 (2001)) avaliaram o comportamento de soluções de TCA sob a influência de um feixe de electrões de diferentes intensidades, na presença de cortiça. Os resultados obtidos mostraram que, sob o efeito de um feixe de electrões, o TCA é degradado para intensidades entre os 25-50 kGy. Os produtos de degradação são maioritariamente mono e dicloro-anisoles. O elevado grau de degradação do TCA e a baixa percentagem dos subprodutos em conjugação com a ausência de toxicidade destes subprodutos permitiu concluir que a técnica de irradiação permite reduzir a quantidade de TCA em soluções alcoólicas deste composto. No entanto, não é feita referência à aplicação a rolhas de cortiça natural, onde outras substâncias podem ser interferentes, e com outros tipos e gamas de radiação.

Mazzoleni et al. (V. Mazzoleni, R. Molteni, M. D. Furni e M. Musci, *Ind. Bevande*, **29**, 247-257 (2000)) verificaram que a irradiação de cortiça com feixes de electrões (10 kGy) controlava uma série de estirpes de fungos, e que a irradiação com 1000 kGy diminuía o teor dos ácidos cafeico, cumárico e ferúlico (fenólicos) e que os hidrocarbonetos saturados aumentavam, tendo também descrito a diminuição de cloroanisoles e de compostos relacionados, mas sem formalizar

um tratamento neste domínio nem fazer qualquer referência à utilização de radiação gama.

A DE 10022535 A1 de 29 Novembro 2001, intitulada "Redução do gosto/odor a rolha em vinho e outras bebidas usando irradiação por feixe de electrões", refere que o TCA é removido da cortiça usando este tipo de radiação, mas as experiências são feitas em solução. Não é feita referência ao uso de irradiação com radiação gama.

Advanced Electron Beams (www.advancedelectronbeams.com/) refere a utilização da tecnologia de feixe de electrões para a destruição de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) e eliminação de odores. Está também referida (www.iba-sni.com/qe-beam.asp) a utilização da tecnologia de feixe de electrões para a esterilização de produtos farmacêuticos.

A cortiça é muito estável à radiação, e doses de 1000 kGy produzem alterações muito pequenas (www.isotron.co.uk/html/iff_rcp.htm).

É conhecido que a tecnologia de irradiação com radiação gama e com feixe de electrões são diferentes, sendo a primeira mais penetrante e adequada para aplicação a materiais embalados com alguma dimensão (www.fmi.org), como é o caso das caixas de cartão contendo sacos com rolhas de cortiça ou géneros alimentares, permitindo que todo o material no interior sofra esse tratamento. Em locais em que já existam instalações de radiação gama não será necessário construir novas instalações para feixes de electrões.

Douglas W. Cooper (*Pharmaceutical Engineering*, 16, No. 4 (1996)) enumera as vantagens da irradiação gama em relação a métodos alternativos, nomeadamente devido ao elevado poder penetrante (mesmo no caso de embalagens hermeticamente fechadas), à compatibilidade com diferentes tipos de produtos/embalagens, à possibilidade de cálculo e medição

exactas da dosagem a aplicar, à ausência de resíduos e à redução dos níveis de endotoxinas.

A radiação gama (<http://imagers.gsfc.nasa.gov/ems/gamma.html>) tem o menor comprimento de onda e a maior energia dentro do espectro electromagnético. A irradiação por feixe de electrões

(<http://www.organicconsumers.org/irrad/Ebeaminfo.cfm>) utiliza um projector de electrões com alta velocidade e a irradiação nuclear usa materiais nucleares que emitem radiação gama a alta velocidade. Os electrões podem ser projectados com maior velocidade e podem provocar mais danos nos alimentos do que a irradiação nuclear. O feixe de electrões penetra aproximadamente 2,5 cm e é por isso adequado para materiais achatados; para os outros casos (por exemplo, rolhas a granel) é necessária irradiação nuclear. Ao contrário da irradiação nuclear a irradiação por feixe de electrões pode induzir vestígios de radioactividade nos materiais irradiados. Está também referido (www.iba-sni.com/qe-beam.asp) que a maior parte dos materiais se comporta de modo semelhante perante os dois tipos de irradiações, mas que alguns materiais necessitam de um período de "arejamento" após a irradiação com feixe de electrões.

Finalmente existe ainda o processo de barreira em que é utilizado silicone como agente para evitar a migração do TCA que se encontra na camada mais interna da cortiça para a camada mais exterior servindo ao mesmo tempo de barreira à absorção do TCA por parte da cortiça. A US 6.348.243 descreve a utilização do silicone como revestimento da rolha impedindo a absorção/ dessorção de TCA.

Apresenta-se agora uma descrição pormenorizada da invenção que deve ser considerada como meramente ilustrativa. A invenção abrange as alterações e modificações conhecidas para um especialista na matéria.

Descrição pormenorizada da invenção

Relativamente aos processos conhecidos na arte verificou-se, surpreendentemente, que era possível eliminar ou transformar o TCA, totalmente ou substancialmente totalmente, em materiais para contacto com alimentos ou bebidas, nomeadamente rolhas de cortiça, ou outros produtos contaminados com esse composto, usando radiação gama com uma dose tal que permite a degradação molecular da molécula de TCA, transformando-a em resíduos moleculares que não possuem as mesmas características organolépticas negativas. Este processo, ao ser aplicado a rolhas embaladas prontas a utilizar (ou produtos alimentares ou bebidas), dentro das próprias embalagens seladas e não permitindo posterior contaminação, garante a eliminação/ diminuição do problema até ao engarrafamento (ou consumo no caso de produtos alimentares ou bebidas), o que constitui uma enorme vantagem em relação aos processos do estado da técnica. A dose de radiação pode variar, por exemplo, desde 15 até 400 kGy, preferencialmente desde 90 até 110 kGy e mais preferencialmente é de 100 kGy.

No caso das rolhas vendidas como produto final (superficialmente acabadas, embaladas em sacos de polietileno, colocados em caixa de cartão, com um número de rolhas por caixa de cerca de 5000-6000) estas podem ser tratadas embaladas e prontas a expedir dada a capacidade de penetração da radiação gama e as dimensões usuais destas caixas (cerca de 0,5 x 0,5 x 0,5 m).

Os produtos a tratar são colocados com uma disposição geométrica e a uma distância e durante um certo período junto de uma fonte de radiação gama, por exemplo, um isótopo radioactivo, tal como, por exemplo, Cobalto 60, de modo a receber a dose necessária para a degradação molecular do TCA.

Para além das rolhas de cortiça natural, este processo pode também ser aplicado a pranchas de cortiça ou a granulado de cortiça, ou seja, a todo e qualquer material suberoso numa fase intermédia de produção de rolhas, seja de cortiça natural seja rolhas técnicas (de aglomerado ou aglomerado e discos).

Este processo pode também ser aplicado a produtos alimentares ou bebidas, preferencialmente já embalados, com propensão para a formação de sabores/odores a mofo. Como exemplos de produtos alimentares pode citar-se vegetais, por exemplo, alho, cebola, batata ou batata-doce; plantas aromáticas e/ou medicinais tais como, por exemplo, coentro, erva-doce, estragão, hipericão, hortelã, menta, louro, oregãos, rosmaninho, salsa, tomilho; especiarias tais como, por exemplo, açafrão, cravinho, malagueta, noz moscada, pimenta; frutos secos tais como, por exemplo, ameixas, amendoins, cajús, passas, pistachios, tâmaras, amêndoas, avelãs, nozes, pinhões, sementes e outros semelhantes; cafés em grão ou moídos, chás e tisanas tais como, por exemplo, lúcia-lima, melissa, mangerona, manjerico e outros semelhantes; produtos de panificação tais como, por exemplo, bolachas, biscoitos, pão ralado simples ou combinado (por exemplo com queijo, salsa, alho, etc.); cereais de pequeno-almoço tais como flocos de aveia, flocos de milho, flocos de arroz e outros semelhantes e misturas destes com frutos secos como por exemplo "muesli"; produtos alimentares processados desidratados e/ou liofilizados tais como, por exemplo, leite em pó, puré de batata, farinhas lácteas; espessantes à base de amido e suas misturas, tais como por exemplo misturas de amido e gordura; carnes frescas pré-preparadas e/ou processadas, tais como bifes e picado de carne de aves, porco ou vaca e suas misturas; enchidos tais como, por exemplo, chouriço, farinheira, linguiça ou salpicão; queijos, com exceção dos queijos com bolores azuis (tais como Roquefort, Stilton, Danish Blue e vários tipos de Bleu); rações e alimentos para animais incluindo alimentos para animais de estimação; e

outros alimentos susceptíveis à formação de TCA e análogos responsáveis pelo sabor/cheiro a mofo.

Como exemplos de bebidas pode citar-se água, incluindo por exemplo águas minerais, águas de nascente e águas de mesa; refrigerantes; sumos e néctares de frutos e outras bebidas à base de frutos; cerveja com ou sem álcool; mostos de uva e vinhos, incluindo vinhos brancos, tintos, rosés, verdes e licorosos; outras bebidas alcoólicas; e misturas destes.

Em seguida são apresentados alguns exemplos de formas de realização da presente invenção a título meramente ilustrativo para melhor compreensão da presente invenção e que não devem ser considerados como limitativos da invenção,

Nos Exemplos seguintes, utilizou-se sempre o mesmo procedimento (cf. T. Evans, C. Butzke e S. Ebeler, *J. Chromatogr. A*, **786**, 293-298 (1997); M. Mestres, M. Marti, M. Miracle, C. Sala, O. Bustos, J. Guasch, *Tec. Lab.*, **22**, 289-295 (2000)) para determinação de TCA em rolhas com a seguinte metodologia:

Rolhas tratadas e não tratadas foram granuladas até um tamanho de grão de aproximadamente 2 mm. 3 g do granulado misturado são submetidos a uma destilação por arrastamento com vapor até se obter um volume de destilado de 250 mL. Deste, são retirados 20 mL que são colocados num frasco de vidro de 40 mL, adicionando-se 0,2 mL de padrão interno de TCA e 3 g de NaCl. Para extração dos cloroanisoles utiliza-se uma seringa de SPME, com uma exposição da pré-câmara de 30 minutos. Após este período de exposição, os compostos retidos na fibra são analisados por GC/MS-SIMSIM, com monitorização dos iões a m/z 161, 176, 178 (dicloroanisoles), 195, 210, 212 (tricloroanisoles), 231, 244, 246 (tetracloroanisoles) e 265, 278, 280 (pentacloroanisoles). Todos os resultados são obtidos por interpolação da curva de calibração. São analisados os

compostos seguintes: dicloroanisole (DCA), 2,4,6-tricloroanisole (2,4,6-TCA), 2,3,4,6-tetracloroanisole (2,3,4,6-TeCA) e pentacloroanisole (PCA).

Com o objectivo de demonstrar as vantagens da presente invenção, foram efectuados vários ensaios.

EXEMPLO 1

Utilizou-se rolhas de 44 x 24 mm, todas com sinais evidentes da presença de "mancha amarela". Está provado que existe uma relação entre a "mancha amarela" e a presença de TCA na cortiça (Relatório Final, Projecto Quercus (1997)).

Lotes de 10 rolhas a tratar - ver adiante os vários tipos seleccionados - foram cortadas ao meio, perpendicularmente ao seu comprimento, obtendo-se dois lotes de 10 metades de rolha. Um destes lotes foi sujeito a irradiação com radiação gama, num irradiator com uma fonte de cobalto 60, com uma dose de radiação de acordo com as condições definidas na Tabela 1, e as outras metades foram guardadas por lote dentro de sacos de plástico e previamente embrulhadas em folha de alumínio para posterior ensaio comparativo de determinação do TCA de acordo com o método referido anteriormente. As rolhas tratadas foram também posteriormente ensaiadas de acordo com o método descrito atrás para determinação dos vários cloroanisoles. Os resultados estão também referenciados na Tabela 1, em que as referências A1, A3, B1, B2, C1, C2, C3 se referem a lotes em que as rolhas apresentavam "mancha amarela", defeito da cortiça indicador de grande probabilidade de contaminação por TCA.

TABELA 1

Referência	Dia da Análise	Referências Cruzadas	Radiação Aplicada (kGy)	Cloroanisoles detectados			
				DCA (ng/g)	2,4,6-TCA (ng/g)	2,3,4,6-TeCA (ng/g)	PCA (ng/g)
A1	20020529		15,44	12,6	41,7	n.d.	4,2
	Metades de Referência (sem tratamento)			12	42,3	n.d.	<1
A3	20020529		37,64	4,8	19,6	n.d.	<1
	Metades de Referência (sem tratamento)			3,3	14,1	n.d.	<1
B1	20021018		100	7,9	8,5	n.d.	<1
	Metades de Referência (sem tratamento)			11,4	60,1	n.d.	<1
B2	20021018		400	18,4	31,4	n.d.	<1
	Metades de Referência (sem tratamento)			12,4	65,7	n.d.	<1
C1	20021127		80	N.D.	34,6	n.d.	<1
	Metades de Referência (sem tratamento)			3,5	23,2	n.d.	<1
C2	20021127		150	N.D.	38,6	n.d.	<1
	Metades de Referência (sem tratamento)			22,2	90,2	n.d.	<1
C3	20021127		250	4,8	20,6	n.d.	<1
	Metades de Referência (sem tratamento)			12,5	78,7	n.d.	<1

n.d. - não detectado

Verificou-se que acima de 100 kGy a redução do teor de TCA era assinalável, variando de cerca de 86% para 100 kGy até 52% para 400 kGy.

EXEMPLO 2

Na Tabela 2 está referenciada uma outra série de ensaios, efectuados do mesmo modo que atrás mas utilizando neste caso lotes de 5 rolhas inteiras. Neste caso as referências W1, W2 e W3 referem-se a rolhas tratadas com diferentes doses de radiação (90, 100 e 110 kGy) todas com origem no mesmo lote de rolhas comerciais contaminadas, não tratadas, referenciado como W4.

TABELA 2

Dia da Análise	Referências Cruzadas	Radiação Aplicada (kGy)	DCA (ng/g)	2,4,6-TCA (ng/g)	2,3,4,6-TeCA (ng/g)	PCA (ng/g)
20030609	W1	90	-----	14,4	-----	-----
20030609	W2	100	-----	2,9	-----	-----
20030609	W3	110	-----	6,0	-----	-----
20030609	W4	n.t.	-----	137,2	-----	-----

n.t. - não tratadas

Considerando o limite de detecção de 10 ppt referido na bibliografia (ver atrás Tanner, Buser e Zanier (1982)), verifica-se que com um tratamento com 100 e 110 kGy se obteve a "eliminação" (concentração abaixo do limite de detecção) do TCA presente (inicialmente, 137,2 ppt) e mesmo com 90 kGy obteve-se uma redução do seu teor de cerca de 90%.

EXEMPLO 3

Quatro lotes de rolhas 44 x 24 mm - 125 rolhas cada lote - foram devidamente embalados em sacos de folha de alumínio e

em atmosfera de dióxido de enxofre (SO₂), em tudo de modo semelhante aos processos industriais correntes. Os quatro lotes foram acondicionados numa caixa de cartão de 40 x 40 x 40 cm devidamente separados por quadrantes de cartão.

Os lotes foram previamente analisados mergulhando três amostras de 25 rolhas de cada lote numa solução de 11% de etanol/89% de água num frasco de vidro de 1 L durante 24 horas. Na Tabela 3 encontram-se descritos os quatro lotes utilizados bem como os teores iniciais de 2,4,6-TCA calculados a partir da média aritmética dos resultados das três amostras analisadas.

TABELA 3

Lote	Classe de qualidade	2,4,6-TCA (ng/L)
A	1 ^a /2 ^a	8
B	1 ^a /2 ^a	30
C	3 ^a /4 ^a	7
D	3 ^a /4 ^a	27

A caixa de cartão de 40 x 40 x 40 cm com os quatro lotes foi sujeita a radiação gama com uma intensidade de 100 KGy. Após o ensaio os quatro lotes foram analisados retirando duas amostras de 25 rolhas e procedendo-se como anteriormente. A Tabela 4 mostra a média aritmética dos resultados do teor em 2,4,6-TCA obtidos após tratamento para cada lote.

TABELA 4

Lote	2,4,6-TCA (ng/L)
A	< 2
B	5
C	< 2
D	4

Como se pode verificar pela análise da Tabela 4 todos os teores de 2,4,6-TCA presentes nas rolhas diminuíram para valores iguais ou inferiores a 5 ng/L o que representa quedas em todos os casos superiores a 80% em relação ao valor inicial (Tabela 3). Em alguns casos (A e C) os teores de 2,4,6-TCA obtidos após tratamento situam-se abaixo do limite de detecção do método de análise, mas, e o que é mais importante, todos os valores obtidos estão abaixo dos limites de detecção organoléptica correntemente aceites.

Lisboa, 7 de Agosto de 2003



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

AVERBAMENTOS